

(54) CARBON MONOXIDE OXIDATION CATALYST

(11) 61-68139 (A) (43) 8.4.1986 (19) JP
(21) Appl. No. 59-188777 (22) 11.9.1984
(71) TOPY IND LTD(1) (72) KENICHIRO SUGIMORI(6)
(51) Int. Cl. B01J27 13, B01D53 36, B01J27 198, B01J27 24

PURPOSE: To obtain the titled CO oxidation catalyst exhibiting high oxidation activity to CO and having excellent durability of the activity by depositing a promotor component consisting of a V compd. or both V compd. and P compd. on a redox catalyst consisting of a Pd salt and a copper salt.

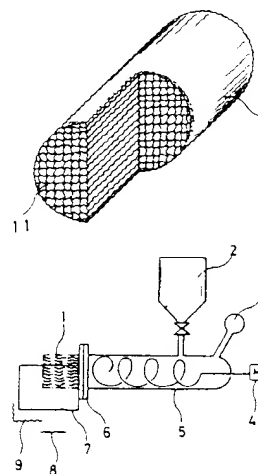
CONSTITUTION: An essential catalyst component consisting of a Pd salt (e.g., PdCl_2) and a copper salt (e.g., CuCl_2) and a promotor component consisting of a V compd. (e.g., NH_4VO_3) or both V compd. and phosphorus compd. (e.g., H_3PO_4) are deposited on a porous carrier of zeolite, etc. The amt. of said catalyst components to be deposited on the carrier is regulated to 0.01~0.2mol g Pd salt, 0.1~2.0mol g Cu salt, 0.1~3.0wt% V compd. expressed in terms of V, and 0.1~1.0wt% P compd. expressed in terms of P. The CO oxidation catalyst exhibits high oxidation activity to CO, and also has extremely excellent durability of the CO oxidation activity.

(54) MONOLITHIC CATALYST CARRIER FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND ITS MANUFACTURE

(11) 61-68141 (A) (43) 8.4.1986 (19) JP
(21) Appl. No. 59-190192 (22) 11.9.1984
(71) TOYOTA MOTOR CORP (72) KOZO OMURA
(51) Int. Cl. B01J35 04, B01D53 36, B28B3 20, B28B11 00, F01N3 28

PURPOSE: To prolong the time of contact between exhaust gas and the surface of a catalyst and to carry out sufficiently the catalytic reaction by undulating the cell wall surface of a monolithic catalyst carrier for purifying exhaust gas.

CONSTITUTION: A sufficiently kneaded material for a monolithic catalyst carrier is charged into a material charge tank 2, and sent into an extruder 5. A motor 4 is operated while exerting pressure by a booster 3, and the material is extruded. A holder 7 for holding an extruded carrier 1 is moved back and forth in the direction as shown by the arrow 8 immediately after a specified amt. of a monolithic body is passed through a die 6 and extruded, and tension or contraction is exerted on the carrier 1. Then a monolithic body is again extruded. Said extrusion, tension, and contraction are repeated to obtain a carrier with a desired capacity which is dried and calcined. Since the cell surface 11 of the monolithic catalyst carrier 1 thus obtained is undulated, the surface area of the carrier is increased, appropriate resistance can be afforded to the gas passage, and catalytic reaction is sufficiently performed.

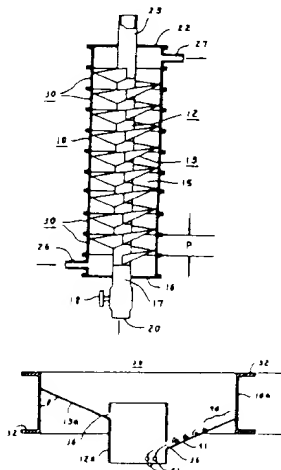


(54) SETTLING AND SEPARATION APPARATUS

(11) 61-68148 (A) (43) 8.4.1986 (19) JP
(21) Appl. No. 59-188878 (22) 11.9.1984
(71) MASANAO HIROSE (72) MASANAO HIROSE
(51) Int. Cl. B03B5 52

PURPOSE: To discharge automatically recovered deposits, to reduce the consumption of energy, and to carry out safely and sanitarily the maintenance and inspection by using a spiral plate whose cross section passing through the central axis of a double cylinder is inclined upward toward the outer periphery and downward toward the inner part.

CONSTITUTION: Untreated water contg. finely dispersed sludge material 90 having larger sp.gr. than water is introduced from a flow passage 26 and passed through a space 15, the supernatant water is discharged from a flow passage 27, an opening and closing member 18 is simultaneously opened, and settled concd. sludge is discharged from a discharge port 20. The finely dispersed sludge material 90 is settled when passing through the space 15, and rolled along a spiral plate 13 to form a large grain by snowballing, since the spiral plate 13 is inclined toward the center. The grains are sent into an inner cylinder 12 through an opening part 36, and settled.



10 outer cylinder, 12a inner cylinder member, 13a spiral plate member, 20 discharge port, 30 structural element, 91 grain

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-68141

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月8日

B 01 J 35/04

B 01 D 53/36

B 28 B 3/20

11/00

F 01 N 3/28

7158-4G

C-8516-4D

6542-4G

7344-4G

Z-7031-3G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-190192

⑰ 出 願 昭59(1984)9月11日

⑱ 発 明 者 大 村 浩 三 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セル壁面がうねり形状を有することを特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体。

(2) 排気ガス浄化用モノリス触媒担体を製造するに際し、モノリス触媒担体原料を押出し、押出されたモノリス担体の平面がうねり形状を有するように加工することと特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

ガス接触酸化反応用モノリス触媒、特に自動車用排気ガス浄化用モノリス触媒の担体およびその製造技術に関する。

<従来技術>

モノリス触媒は、主として自動車排気ガス用触媒酸化反応に用いられ、従来の化学装置に使われ

る触媒と異なり、幅広い温度範囲に耐え、反応成分の濃度変化に 対しても常に高活性で、Pb、S、潤滑油などの影響に耐え、シタリングを起こさず、機械的強度、熱衝撃、耐久性が強い白金系金属系の主活性成分を担持した低膨張率セラミックスのモノリスハニカム形状の触媒である。

従来のモノリス触媒担体の製造工程は、次のようなものであった。

第1に、原料を攪拌する。第2に、攪拌された原料に圧力をかけ、ダイスを通し、モノリス形状に押し出す。第3に乾燥、第4に焼成工程を経て完成させる。

この製造方法によって作製されたガス浄化用、モノリス触媒の担体は、第2図に示したように、モノリスハニカム形状であり、構成上、セル壁11は、排気ガスの入口から出口まで、なんら曲がりを持たない直線構造であった。そのために、ガスを流した場合に圧力損失がペレット担体に比べて極度に小さいという利点はあるものの、逆に

触媒反応に有効な表面積が小さく、ペレット担体の約10分の1程度という欠点があった。その結果、ガスと触媒表面との接触時間が短くなり、触媒反応が十分に行なわれないまま、排気ガスが触媒を通過してしまうという問題点がある。

<発明の目的>

本発明の目的は、このような問題点を改善し、モノリス触媒担体内でのガス流通触媒面積を触媒全体容積を要することなく大きくすると同時に、適度な流動抵抗を与えてやることにより、排気ガスと、触媒表面との接触時間を長くし、触媒反応がより十分に行われる排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法を提供することにある。

<発明の簡単な説明>

本発明は、セル壁面がうねり形状を有することを特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体を提供することにある。

本発明はまた、排気ガス浄化用モノリス触媒担体を製造するに際し、モノリス触媒担体原料を押

出し、押出されたモノリス担体の平面がうねり形状を有するように加工すること特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法を提供するものである。

<発明の構成の詳細な説明>

第2図は、従来タイプのモノリス触媒担体の外觀を示す。セル壁は互いに直線で交差し、またうねりを持たない平面である。第3図はその一部をカットした外觀を示す。これに対し、第1図は、本発明のモノリス触媒担体の一部カットされた状態を示す。従来タイプと異なる点は、セル壁面が、うねりを持っていることである。

このように、担体セル壁面をうねり形状とすることにより、担体の表面積を増大させ、ガス流通に適度な抵抗を与えることができる。そのため、排気ガスと触媒表面との接触時間が長くなり、触媒反応がより十分に行われる。

本発明の排気ガス浄化用モノリス触媒担体セル壁面をうねり形状とする製造方法は、セル壁面がうねり形状を持ち、担体の表面積が増大し、ガス

流通に適度な抵抗を与えるものであればどのような製造方法をとることもできるが、特に以下に述べる製造方法を用いれば従来のモノリス触媒担体の製造装置に簡単な操作を加えるだけで、セル壁面がうねり形状を有するガス用モノリス触媒担体を製造することができる。

第4図は、本発明のモノリス触媒担体の製造装置の概要を示す。以下、第4図に基づいて、本発明のモノリス触媒担体の製造工程を述べる。

十分に乾燥されたモノリス触媒担体原料、例えばコーデュライトZMgO・2Al₂O₃・5SiO₂、アルミナセタネートAl₂O₃・TiO₂を原料仕込みタンク2に入れ、押し出し機5に送り込む。次に、加圧機3により、圧力をかけながらモーター4を運転し、原料を押し出す。ダイス6を通過し、一定量モノリス形状に押し出した直後に、押し出された担体1を保持するホルダー7を矢印8で示すように担体の長手方向（押し出し方向）に、前後運動させ、担体に引っ張りあるいは収縮を加える。そして、再び一定量

モノリス形状に押し出す。これら押し出し、そして引っ張り、収縮の2工程を連続的に繰り返し、必要容量のモノリス触媒担体を得、100℃以下、1時間程度の乾燥、1200～1300℃で、20～30時間の焼成を経て、完成させる。

第2の態様は、十分に乾燥されたモノリス触媒担体原料、例えばコーデュライトを原料仕込みタンク2に入れ、押し出し機5に送り込む。次に加圧機3により、圧力をかけながらモーター4を運転し、原料を押し出す。ダイス6を通過し、所定容量のモノリス触媒担体を得る。そして、100℃以下、1時間程度の乾燥の際に、引っ張りあるいは収縮を加えながら乾燥し、1200～1300℃で、20～30時間の焼成を経て完成させる。

第3の態様は、十分に乾燥されたモノリス触媒担体原料、例えばコーデュライトを原料仕込みタンク2に入れ、押し出し機5に送り込む。次に加圧機3により圧力をかけながらモーター4を運転し、原料を押し出す。ダイス6を通過し、モノリス形状に押し出す際にダイス6あるいはホル

ダーを第4図に9で示すように、微振動を与える。こうして必要量のモノリス触媒担体を得、100℃以下、1時間程度の乾燥、1200～1300℃、20～30時間の焼成を経て完成させる。

上記の製造方法における引っ張り、収縮、あるいは微振動の程度は、セル構造が破壊されない範囲で任意に設定できる。

また、モノリス触媒担体には、Pt、Pd、Rh等の貴金属を気相反応溶液含浸によって担持させる。

本発明の排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法は、適当な金属触媒等を担持させることによって、種々の気相反応、気相反応を用いる合成化学、触媒酸化反応、排気ガス浄化反応に用いることができるが、特に自動車用排気ガス浄化用触媒酸化反応に用いて非常に有効である。

<発明の効果>

本発明は以下のような効果を有する。

(1) モノリス触媒内でのガス流通触媒抵抗を、触媒全体容積を減えることなく大きくすることができる。同時に適度な流通抵抗を与えることにより、排気ガスと、触媒表面との接触時間が長くなり、触媒反応がより十分に行なわれる。

(2) 触媒表面が大きくなるため、従来と同等の触媒貴金属を担持させるのに要する時間の短縮が図れる。

(3) 触媒表面が大きくなり、性能が向上するため、従来と同等の触媒性能しか必要としない場合には、担持貴金属量の削減が図れる。

(4) 担体セル壁面にうねりが加わることから、機械的強度の向上が図れる。

<実施例>

原料コージュライト、500g、アルミナチタネート、500gを十分撹拌して原料仕込みタンクに入れ、押し出し機に送り込む。次に加圧機により5kgの圧力をかけ、モーターを運転し、原料を押し出すダイスを通して1分間モノリス形状に押し出した直後、押し出し担体を保持するホル

ダーを担体の長手方向（押し出し方向）に前後運動させ担体に引っ張り応力と収縮応力を加えた。目視によってモノリス担体のセル構造が破壊されない範囲で行う。そして、再び1分間モノリス形状に押し出した。

押し出しと引っ張り、収縮の2工程を連続的に繰り返し、モノリス触媒担体を得、100℃以下1時間程度の乾燥、1200～1300℃で20～30時間焼成を経て、外形が直径100mm、長さ150mmの円筒形の担体を得、Pt、Pd、Rh等を担持させて触媒とした。

別に比較例として押し出し工程の後に、引っ張り、収縮工程を加えない従来例のモノリス触媒担体を得、上記と同様の条件で触媒とした。

実施例と比較例で得られた触媒を用いてガス流通抵抗触媒効率を測定したところ、表1に示す結果がえられた。

表 1

	ガス流通抵抗	排ガス中の除去率
本 発 明 例	5.5×10^{-2} mmHg/cm	H C 75 % N O x 85 %
比 較 例	4.0×10^{-2} mmHg/cm	H C 70 % N O x 80 %

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のモノリス触媒担体の一部カットされた斜視図である。

第2図は従来のモノリス触媒担体の斜視図である。

第3図は、従来のモノリス触媒担体の一部カットされた斜視図である。

第4図は、本発明のモノリス触媒担体の製造装置の概要を示す線図である。

符号の説明

1…モノリス触媒担体、11…モノリス触媒担体セル壁、2…原料仕込みタンク、3…加圧機、4…モーター、5…押し出し機、6…ダイス、7…ホルダー、8…引き取り力あるいは取除力をかける方向、9…微振動をかける方向

FIG. 1

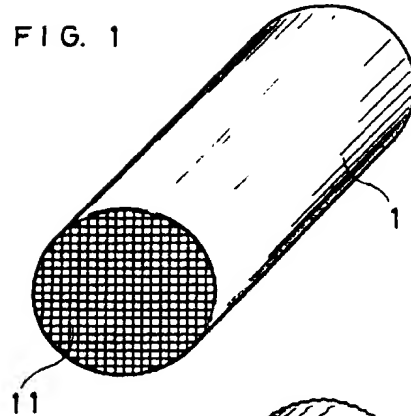


FIG. 2

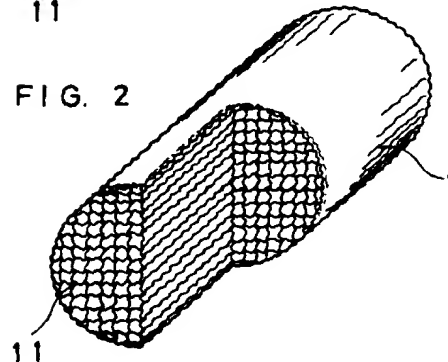


FIG. 3

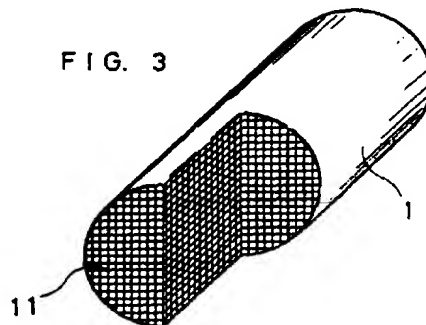
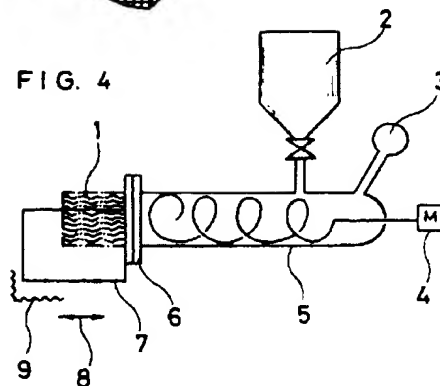


FIG. 4



特許出願人 トヨタ自動車株式会社
代理人 弁理士 渡辺 隆 雄
同 弁理士 石 井 福 一

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-68141

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月8日

B 01 J 35/04
B 01 D 53/36
B 28 B 3/20
F 01 N 11/00
F 01 N 3/28

7158-4G
C-8516-4D
6542-4G
7344-4G
Z-7031-3G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-190192

⑰ 出 願 昭59(1984)9月11日

⑱ 発 明 者 大 村 浩 三 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 渡 辺 望 裕 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セル壁面がうねり形状を有することを特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体。

(2) 排気ガス浄化用モノリス触媒担体を製造するに際し、モノリス触媒担体原料を押出し、押出されたモノリス担体の平面がうねり形状を有するように加工すること特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

ガス接触酸化反応用モノリス触媒、特に自動車車両排気ガス浄化用モノリス触媒の担体およびその製造技術に関する。

<従来技術>

モノリス触媒は、主として自動車排気ガス用触媒酸化反応に用いられ、従来の化学装置に使われ

る触媒と異なり、幅広い温度範囲に耐え、反応成分の濃度変化に対しても常に高活性で、Pb、S、潤滑油などの被毒に耐え、シエンタリングを起こさず、機械的強度、熱衝撃、耐久性が強い白金系金属系の高活性成分を担持した低酸素率セラミックスのモノリスハニカム形状の触媒である。

従来のモノリス触媒担体の製造工程は、次のようなものであった。

第1に、原料を製練する。第2に、製練された原料に圧力をかけ、ダイスを通し、モノリス形状に押し出す。第3に乾燥、第4に焼成工程を経て完成させる。

この製造方法によって作製されたガス浄化用、モノリス触媒の担体は、第2図に示したように、モノリスハニカム形状であり、構成上、セル壁11は、排気ガスの入口から出口まで、なんら曲がりを持たない直線構造であった。そのために、ガスを流した場合に圧力損失がペレット担体比べて極度に小さいという利点はあるものの、逆に

触媒反応に有効な表面積が小さく、ペレット担体の約10分の1程度という欠点があった。その結果、ガスと触媒表面との触媒時間が短くなり、触媒反応が十分に行なわれないまま、排気ガスが触媒を通過してしまうという問題点がある。

<発明の目的>

本発明の目的は、このような問題点を改善し、モノリス触媒担体内でのガス流通触媒面積を触媒全体容積を費えることなく大きくすると同時に、適度な流動抵抗を与えてやることにより、排気ガスと、触媒表面との接触時間を長くし、触媒反応がより十分に行われる排気ガス浄化用モノリス触媒担体およびその製造方法を提供することにある。

<発明の簡単な説明>

本発明は、セル壁面がうねり形状を有することを特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体を提供することにある。

本発明はまた、排気ガス浄化用モノリス触媒担体を製造するに際し、モノリス触媒担体原料を押し

出し、押出されたモノリス担体の平面がうねり形状を有するように加工することと特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法を提供するものである。

<発明の構成の詳細な説明>

第2図は、従来タイプのモノリス触媒担体の外観を示す。セル壁は互いに直線で交差し、またうねりを持たない平面である。第3図はその一部をカットした外観を示す。これに対し、第1図は、本発明のモノリス触媒担体の一部カットされた状態を示す。従来タイプと異なる点は、セル壁面が、うねりを持っていることである。

このように、担体セル壁面をうねり形状とすることにより、担体の表面積を増大させ、ガス流通に適度な抵抗を与えることができる。そのため、排気ガスと触媒表面との接触時間が長くなり、触媒反応がより十分に行われる。

本発明の排気ガス浄化用モノリス触媒担体セル壁面をうねり形状とする製造方法は、セル壁面がうねり形状を持ち、担体の表面積が増大し、ガス

流通に適度な抵抗を与えるものであればいかなる製造方法をとることもできるが、特に以下に述べる製造方法を用いれば従来のモノリス触媒担体の製造装置に簡単な操作を加えるだけで、セル壁面がうねり形状を有するガス用モノリス触媒担体を製造することができる。

第4図は、本発明のモノリス触媒担体の製造装置の概要を示す。以下、第4図に基づいて、本発明のモノリス触媒担体の製造工程を述べる。

十分に乾燥されたモノリス触媒担体原料、例えばコージェライト $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 、アルミナチタネート $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ を原料仕込みタンク2に入れ、押し出し機5に送り込む。次に、加圧機3により、圧力をかけながらモーター4を運転し、原料を押し出す。ダイス8を通過し、一定量モノリス形状に押し出した直後に、押し出された担体1を保持するホルダー7を矢印8で示すように担体の長手方向（押し出し方向）に、前後運動させ、担体に引っ張りあるいは収縮を加える。そして、再び一定量

モノリス形状に押し出す。これを押し出し、そして引っ張り、収縮の2工程を連続的に繰り返し、必要量のモノリス触媒担体を得、100℃以下、1時間程度の乾燥、1200～1300℃、20～30時間の焼成を経て、完成させる。

第2の態様は、十分に乾燥されたモノリス触媒担体原料、例えばコージェライトを原料仕込みタンク2に入れ、押し出し機5に送り込む。次に加圧機3により、圧力をかけながらモーター4を運転し、原料を押し出す。ダイス8を通過し所定量のモノリス触媒担体を得る。そして、100℃以下、1時間程度の乾燥の際に、引っ張りあるいは収縮を加えながら乾燥し、1200～1300℃、20～30時間の焼成を経て完成させる。

第3の態様は、十分に乾燥されたモノリス触媒担体原料、例えばコージェライトを原料仕込みタンク2に入れ、押し出し機5に送り込む。次に加圧機3により圧力をかけながらモーター4を運転し、原料を押し出す。ダイス8を通過し、モノリス形状に押し出す際にダイス8あるいはホル

ダー7を第4図に9で示すように、微振動を与える。こうして必要容量のモノリス触媒担体を得、100℃以下、1時間程度の乾燥、1200～1300℃、20～30時間の焼成を経て完成させる。

上記の製造方法における引っ張り、収縮、あるいは微振動の程度は、セル構造が破壊されない範囲で任意に設定できる。

また、モノリス触媒担体には、Pt、Pd、Rh等の貴金属を気相反応溶媒含液によって担持させる。

本発明の排気ガス浄化用モノリス触媒担体のおよびその製造方法は、適当な金属触媒等を担持させることによって、種々の気相反応、気相反応を用いる合成化学、触媒酸化反応、排気ガス浄化反応に用いることができるが、特に自動車車両用排気ガス浄化用触媒酸化反応に用いて非常に有効である。

<発明の効果>

本発明は以下のような効果を有する。

(1) モノリス触媒内でのガス流通触媒面積を、触媒全体容量を減えることなく大きくすることができる。同時に適度な流動抵抗を与えることにより、排気ガスと、触媒表面との接触時間が長くなり、触媒反応がより十分に行なわれる。

(2) 触媒表面が大きくなるため、従来と同等の触媒貴金属を担持させるのに要する時間の短縮が図れる。

(3) 触媒表面が大きくなり、性能が向上するため、従来と同等の触媒性能しか必要としない場合には、担持貴金属量の低減が図れる。

(4) 担体セル壁面にうねりが加わることから、機械的強度の向上が図れる。

<実施例>

原料コージュライト、500g、アルミナセラネット、500gを十分混練して原料仕込みタンクに入れ、押し出し機に送り込む。次に加圧機により5kgの圧力をかけ、モーターを運転し、原料を押し出すダイスを通過し1分間モノリス形状に押し出した直後、押し出し部体を保持するホル

ダーを担体の長手方向（押し出し方向）に前後運動させ担体に引っ張り応力と収縮応力を加えた。目視によってモノリス担体のセル構造が破壊されない範囲で行う。そして、再び1分間モノリス形状に押し出した。

押し出しと引っ張り、収縮の2工程を連続的に繰り返し、モノリス触媒担体を得、100℃以下1時間程度の乾燥、1200～1300℃20～30時間焼成を経て、外形が直径100mm、長さ150mmの円筒形の担体を得、Pt、Pd、Rh等を担持させて触媒とした。

別に比較例として押し出し工程の後に、引っ張り、収縮工程を加えない従来例のモノリス触媒担体を得、上記と同様の条件で触媒とした。

実施例と比較例で得られた触媒を用いてガス流動抵抗触媒効率を測定したところ、表1に示す結果がえられた。

表 1

	ガス流動抵抗	排ガス中の除去率
本発明例	8.8×10^{-4} mmHg/mm	HC 75% NOx 85%
比較例	4.0×10^{-4} mmHg/mm	HC 70% NOx 80%

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のモノリス触媒担体の一部カットされた斜視図である。

第2図は従来のモノリス触媒担体の斜視図である。

第3図は、従来のモノリス触媒担体の一部カットされた斜視図である。

第4図は、本発明のモノリス触媒担体の製造装置の概略を示す線図である。

符号の説明

1…モノリス触媒担体、11…モノリス触媒担体セル壁、2…原料仕込みタンク、3…加圧機、4…モーター、5…押し出し機、6…ダイス、7…ホルダー、8…引張り力あるいは収縮力をかける方向、9…微振動をかける方向

FIG. 1

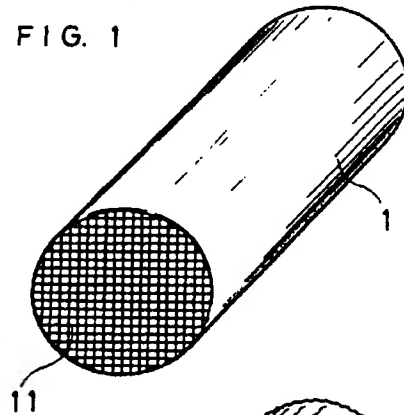


FIG. 2

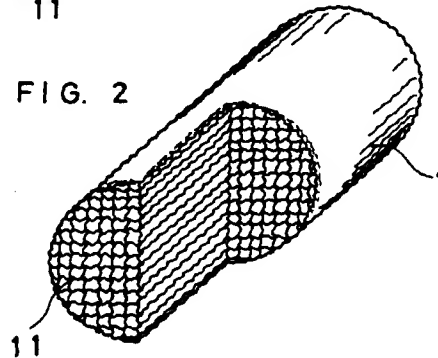


FIG. 3

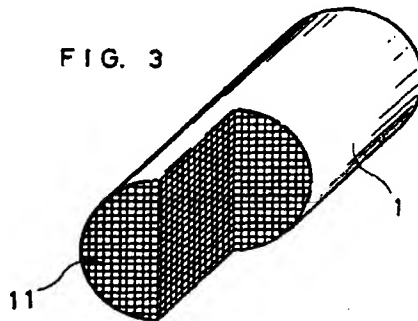
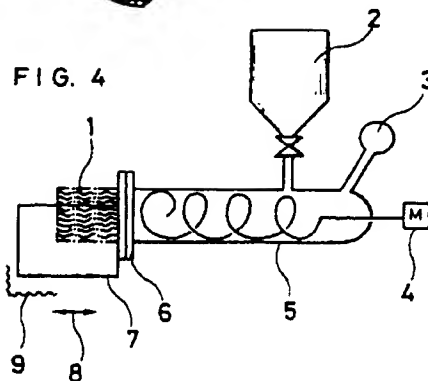


FIG. 4



特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 渡辺 賢 雄

同 弁理士 石 井 陽 一